

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227625

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 8/20	MGV		C 0 8 F 8/20	MGV
12/08			12/08	
C 0 8 K 3/22	KAE		C 0 8 K 3/22	KAE
3/26	KAF		3/26	KAF
3/40	KAH		3/40	KAH

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-339327	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市関成町4560番地
(22) 出願日	平成8年(1996)12月19日	(72) 発明者	香川 巧 山口県新南陽市政所4丁目6番6の306
(31) 優先権主張番号	特願平7-333137	(72) 発明者	岡 秀雄 山口県下松市東陽町7番4号
(32) 優先日	平7(1995)12月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 難燃剤用臭素化ポリステレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させる難燃剤用臭素化ポリステレン及びそれからなる難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 重畳平均分子量がポリステレン換算で5,000～15,000である難燃剤用臭素化ポリステレンを製造し、使用する。

(2)

特開平9-227625

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量平均分子量がポリスチレン換算で5,000～15,000であることを特徴とする難燃剤用臭素化ポリスチレン。

【請求項2】請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンと合成樹脂よりなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】合成樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～50重量部よりなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】合成樹脂100重量部に対し、請求項1に記載の難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～200重量部、グラスファイバーを5～200重量部、三酸化アンチモン又はアンチモン酸ソーダを1～140重量部、乳化重合テフロンを0.1～10重量部よりなることを特徴とする請求項2に記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる組成物に関するものであり、本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる組成物は、機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させ、合成樹脂の難燃化に有用な化合物であると共に各種電気製品等に多用される難燃樹脂用配合型難燃剤としても使用可能である。

【0002】

【従来の技術】従来の合成樹脂の難燃化としては、種々の樹脂に対して、様々な臭素系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、無機系難燃剤等が用いられ、用途により使い分けがなされている。代表的な難燃剤としては、デカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロビスフェノール-A（以下TBAと略す）、TBA-エポキシオリゴマー、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等があげられる。また、臭素化ポリスチレン及びその製法は、例えば、特開昭56-127876号公報に記載されているが、配合する樹脂の種類により機械物性、加工性等が低下するという問題がある。

【0003】このように、様々な難燃剤の提案がなされ、様々な用途で使い分けがなされているものの、近年の難燃規制の強化、配合した難燃樹脂の性能のさらなる向上要求が高く、従来品の欠点を満了する剤の創製が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の難燃剤では得られなかった、機械物性を維持し、加工性を大幅に向上させた難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれからなる組成物を提供するものである。

2

な背景をもとに鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、重量平均分子量がポリスチレン換算で5,000～15,000の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0006】以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは、ポリスチレン換算重量平均分子量が5,000～15,000であれば特に限定するものではないが、さらに、例えば、臭素含量が40～70重量%、軟化点が150～250℃、熱天秤測定による5%重量減量が300℃以上の耐熱性を示す白色～淡黄色粉末であることが好ましい。

【0008】得られる難燃剤用臭素化ポリスチレンの重量平均分子量がポリスチレン換算で、5,000未満の場合は組成物の耐熱変形温度が大幅に低下し、要求される物性が満足しない場合がある。一方、15,000を越える場合は組成物の成形加工性に劣り、耐衝撃性が低下する。

【0009】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造は、特に限定するものではなく、例えば、触媒存在下、反応に不活性な溶媒に原料のポリスチレンを溶解させこれに臭素化試剤を滴下する方法により通常実施する。

【0010】本発明に用いるポリスチレンは、重量平均分子量5,000～15,000であれば良く、通常、スチレンモノマーの連鎖移動剤存在下での重合反応により得られるものであれば、あらゆるものが適用出来、連鎖移動剤の種類は四塩化炭素等のハロゲン系、ブチルメチルカブタン等のチオール系、 α -メチルスチレンダイマー等があるが、特に規定されるものではない。ポリスチレンの重合方法としては、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等が挙げられ、反応形態としては、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等により得られる全てのポリスチレンが本発明の原料として適用可能である。

【0011】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造に適用可能な触媒としては、例えば、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、臭化第二鉄、四塩化チタン、三塩化チタン、五塩化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、塩化スズ、トリフルオロボランエテラート等があげられ、目的とする臭素化数によってこれら触媒を選択する。また、これら触媒は単独または2種以上を混合して使用しても何等支障はない。

【0012】触媒の添加量としては、反応に具するポリスチレンを構成するスチレン単位ユニットに対して、あらゆる量で添加可能であり、反応性、経済性等を考慮す

(3)

特開平9-227625

3

～30モル/モル%の範囲である。

【0013】本発明に適用可能な臭素化試剤とは、特に限定するものではなく、例えば、臭素、塩化臭素等であり、目的とする核臭素化数、使用する触媒及び得られる難燃剤用臭素化ポリスチレンの目標品質により使いわけるかまたは混合して使用する。

【0014】ここでいう臭素化試剤とは、一般的な有機化合物の水素原子又はその他置換基を、臭素原子に置換する試剤及びオレフィン等の不飽和結合に臭素原子を付加する試剤の総称を示す。また、核臭素化数とは、ポリ

スチレンを形成するスチレン単位ユニットの芳香環上に結合した臭素原子の個数を示す。

【0015】臭素化試剤の添加量としては、目的とする臭素化スチレンの単位ユニットの核臭素化数により変更する。通常、目的とする核臭素化数に対して等モル量～5倍モル量を使用するが、好ましくは、当モル量～1.5倍モル量の範囲であり、使用する触媒の種類、反応条件により臭素化試剤の使用量を定める。

【0016】反応に使用する溶剤としては、臭素化試剤及び触媒に不活性なものであれば、あらゆるものが適用可能であり、例えば、ジクロロメタン、ジブromoメタン、クロロホルム、ブromoホルム、四塩化炭素等があげられる。

【0017】溶剤の使用量としては、反応に具するポリスチレン100重量部に対してあらゆる量比で適用可能であるが、反応液粘度、経済性から、好ましくは120重量部～800重量部の範囲である。

【0018】反応温度としては、臭素化試剤、触媒及び目的とする核臭素化度により異なるが、通常、臭素を使用する場合は例えば、0℃～60℃、塩化臭素または臭素及び塩化臭素併用系で例えば、-30℃～20℃で実施する。

【0019】臭素化試剤の滴下時間は本反応が発熱反応でかつ塩化水素ガスの発生を伴うため、反応温度の制御が可能でかつ発生する塩化水素ガスが系外で捕捉可能な条件下であれば特に限定されない。臭素化試剤添加後、直ちに後処理を行っても良いし、所定の温度で1～8時間熱成を行っても良い。

【0020】反応終了後、余剰の臭素化試剤を例えば、ヒドラジン、亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤等を添加することにより除害し、次いで例えば、水洗、メタノール等の貧溶媒に添加晶析させ、さらに濾過、乾燥等することにより目的物の臭素化ポリスチレンを白色～淡黄色粉末として得る。

【0021】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンよりなる組成物は、難燃剤用臭素化ポリスチレンに、合成樹脂、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、難燃助剤等を添加すれば良く、さらに、必要に応じて紫外線吸収

4

【0022】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンに配合することができる合成樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンービニルアセテート共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（以下ABSと略す）、ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂等が挙げられる。本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの特徴をより引き出す合成樹脂としては、ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、発泡ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルースチレンーブタジエン共重合体、ポリプロピレン、石油樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、さらに、熱可塑性樹脂を2種類以上混合したポリカーボネートーABS、ポリフェニレンエーテルーポリスチレン等に代表されるポリマーアロイ等が挙げられる。

【0023】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの合成樹脂への配合量としては、配合する樹脂の種類、目的とする難燃性能により異なるが、通常、樹脂100重量部に対し、5重量部～50重量部添加する。

【0024】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンを合成樹脂に配合するにあたり、三酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等の難燃助剤等を添加しても良く、通常、難燃剤用臭素化ポリスチレン100重量部に対し10重量部～80重量部用いる。また、必要に応じて、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン誘導体の光安定剤、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤等を、それぞれ0.05重量%～5重量%添加しても良い。その他、必要に応じて帯電防止剤、タルク、グラスファイバー等の無機充填剤を添加しても良い。

【0025】さらに、難燃性及びノンドリップ性（燃焼時に液滴を発生しない性質）を有する難燃性樹脂組成物を得るためには、合成樹脂の種類により異なるが、通常、合成樹脂100重量部に対して、難燃剤用臭素化ポリスチレンを5～200重量部、グラスファイバーを5～200重量部、ドリップ抑制剤として乳化重合テフロンを0.1～10重量部、難燃助剤として三酸化アンチモン又はアンチモン酸ソーダ1～140重量部配合すれば良い。グラスファイバー、乳化重合テフロンの種類

(4)

特開平9-227625

5

スチレンを使用すれば加工性が向上される。

【0026】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンの合成樹脂への配合方法としては、熱硬化性樹脂に配合する場合は、予め樹脂原料に分散させた後硬化させればよく、熱可塑性樹脂に配合する場合は、例えば、コニカルブレンダー、タンブラーミキサー等を用い必要な配合試剤を混合し、二軸押出機等を用いペレット化しても良いし、パンバーミキサー、加圧ニーダー等で熔融混合後、二軸押出機等を用いペレット化しても良い。これら得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン組成物の加工方法は、特に限定するものではなく、例えば、押出成形、射出成形等を行い目的とする成形品を得ることができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0028】製造例1 核臭素化数が3の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造例

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロートを備えた5 *

元素分析結果:	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	31.4	1.8	67.5	0.6

軟化点 (°C): 200~203

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC):

重量平均分子量(Mw) = 1.12×10^4 ,

数平均分子量(Mn) = 6.18×10^3 ,

重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn) = 1.81

熱天秤(昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$):

5%減量(337°C)、10%減量(353°C)

50%減量(390°C)、90%減量(502°C)

製造例2 核臭素化数が3の難燃剤用臭素化ポリスチレンの製造例

攪拌機及び冷却ジャケット付き滴下ロートを備えた5

1の3つ口丸底フラスコに重量平均分子量がポリスチレン換算で 2.94×10^4 のポリスチレン100g、三塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1200gを仕込み、氷浴上で0°Cに冷却した。

元素分析結果:	C	H	Br	Cl
測定値(重量%)	30.0	1.8	67.6	0.8

軟化点 (°C): 220~225

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC):

重量平均分子量(Mw) = 3.02×10^4 ,

数平均分子量(Mn) = 1.45×10^4 ,

重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn) = 2.08

熱天秤(昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$):

5%減量(339°C)、10%減量(350°C)

50%減量(387°C)、90%減量(505°C)

6

* 1の3つ口丸底フラスコに重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.05×10^4 のポリスチレン100g、三塩化アンチモン21.9g及びジクロロメタン1000gを仕込み、氷浴上で0°Cに冷却した。

【0029】次いで、5°Cで臭素246g、塩素109g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素355gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケットに仕込み0°C冷却した後、これを6時間かけて滴下、さらに同温度で3時間熟成を行った。

【0030】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を150g添加し、塩化臭素を除去の後、500mlの水で3回洗浄、分液し、次いで、攪拌したイソプロパノール51に添加することにより晶析させ、濾過、1mmHgの減圧下120°C×4時間乾燥することにより目的とする難燃剤用臭素化ポリスチレン255gを得た。

【0031】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及び熱天秤測定の結果は以下に示す。

【0032】

* 【0033】次いで、5°Cで臭素246g、塩素115g及びジクロロメタン900gより調製した塩化臭素375gを含有するジクロロメタン溶液を冷却ジャケットに仕込み0°C冷却した後、これを6時間かけて滴下、さらに同温度で3時間熟成を行った。

【0034】得られた反応液に5%ヒドラジン水溶液を158g添加し、塩化臭素を除去の後、500mlの水で3回洗浄、分液し、次いで、攪拌したイソプロパノール51に添加することにより晶析させ、濾過、1mmHgの減圧下120°C×4時間乾燥することにより目的とする難燃剤用臭素化ポリスチレン257gを得た。

【0035】得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンの元素分析、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)及び熱天秤測定の結果は以下に示す。

【0036】

40 張試験及び曲げ試験等を行った。

【0037】<燃焼性試験の評価方法>射出成形より得られた試料から試験片を作成し、酸素指数はJIS-K-7201に準拠し、UL燃焼試験はUV94V垂直燃焼性試験方法に準拠し、それぞれ測定した。

【0038】<加工性(流動性)の評価方法>得られたペレットを用い、JIS-K-6760に準拠し、メルトフローレート(275°C×325g)を測定した。

【0039】<耐衝撃性>射出成形により得られた試料

(5)

特開平9-227625

7

【0040】＜引張試験＞射出成形により得られた試料から、3号ダンベルで打抜き試験片とし、引張速度200mm/分で測定した。

【0041】＜曲げ試験＞射出成形により得られた試料から試験片を作成し、JIS-K-7203に準拠し測定した。

【0042】実施例1

表1に示す通り、製造例1で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレンを、6, 6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合し、2軸押出機（L/D:25）を用い270~280℃で混練し、ペレットを作っ*

8

た。このペレットを用い、熔融温度280~285℃、金型温度80℃にて射出成形した。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を表1に示した。

【0043】加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験とも満足できるものだった。

【0044】また、6, 6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）単独の各種評価結果も表1に示した。

【0045】

【表1】

＜配合組成（重量部）＞	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	備考
6, 6-ナイロン	100	100	100	100	100	100	100
製造例1の臭素化ポリスチレン	30	15	—	—	—	—	—
製造例2の臭素化ポリスチレン	—	—	—	30	—	15	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	—	30	—	15	—	—
三酸化アンチモン	10	5	10	10	5	5	—
加工性（流動性）MFR ¹⁾	13.9	10.1	8.75	2.42	9.51	9.57	8.90
耐衝撃性 ²⁾ (kg/cm ²)	2.93	2.99	2.93	2.93	3.18	3.07	4.72
引張試験							
降伏強さ (kg/cm ²)	—	888	739	—	773	831	846
破断強さ (kg/cm ²)	542	660	780	786	759	782	654
伸び率 (%)	7.0	22.0	4.4	5.2	6.8	10.6	51.2
曲げ試験							
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	3440	3600	3300	3300	3204	3200	2860
曲げ強さ (kg/cm ²)	1210	1250	1150	1180	1174	1200	1190
燃焼性試験							
酸素指数 ³⁾	37.3	—	38.2	37.3	25.0	25.0	18.5
UL-94V燃焼性 ⁴⁾							
1/16インチ	V0	—	V0	V0	V0	V0	HB
1/32インチ	V0	—	V0	V0	V2	V2	HB

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 275℃, 0.325kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL94V燃焼性試験: スガ試験機製 UL-94V型

【0046】実施例2

表1に示す通り、製造例1で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で1.12×10⁴）15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0047】その結果を、表1に示した。

【0048】加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験とも満足できるものだった。

【0049】比較例1

表1に示す通り、重量平均分子量がポリスチレン換算で20万の市販の臭素化ポリスチレンを、6, 6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を、表1に示した。

【0050】耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性

30 【0051】比較例2

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で3.02×10⁴）を、6, 6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対して30重量部、三酸化アンチモン10重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0052】その結果を、表1に示した。

40 【0053】耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験はそれぞれ満足するものの、加工性（流動性）が劣った。

【0054】比較例3

表1に示す通り、重量平均分子量がポリスチレン換算で20万の市販の臭素化ポリスチレン15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。その結果を、

(6)

特開平9-227625

9

に満足するものの、加工性（流動性）は劣った。

【0056】比較例4

表1に示す通り、製造例2で得られた難燃剤用臭素化ポリスチレン（重量平均分子量がポリスチレン換算で 3.02×10^4 ）15重量部、三酸化アンチモン5重量部配合した他は、実施例1と同様に行い、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験用の試験片を作成し測定、評価した。

【0057】その結果を、表1に示した。

【0058】耐衝撃性、引張試験及び曲げ試験は満足するものの、加工性（流動性）は劣った。

【0059】実施例3及び比較例5、6

表2に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤用臭素化（重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.12×10^4 ）、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量5万の市販のジプロモスチレンポリマーを6、6-ナイロン（東レ製アミランCM3301）100重量部に対してそれぞれ32、3重量部、三酸化アンチモン16、1重量部、グラスファイバー（旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03M*20

10

*A419）64、5重量部、乳化重合テフロン（旭アイシーアイフロポリマーズ製FLUONCD4）2、2重量部配合し、2軸押出機（L/D：25）を用いて270～280℃で混練し、ペレットそれぞれ作製した。これらのペレットを用い、熔融温度280～285℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定、評価した。その結果を、表2に示した。

【0060】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃焼性能及び加工性（流動性）が他の市販剤に比較して優っていた。

【0061】また、6、6-ナイロン（東レ製アミランCM3001）100重量部に対してグラスファイバー（旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03MA419）42、9重量部配合した強化品の各種評価結果も表2に示した。

【0062】

【表2】

<配合組成（重量部）>	実施例3	比較例5	比較例6	参考
6、6-ナイロン	100	100	100	100
グラスファイバー	64.5	64.5	64.5	42.9
製造例1の臭素化ポリスチレン	32.3	—	—	—
市販の臭素化ポリスチレン	—	32.3	—	—
市販のジプロモスチレンポリマー	—	—	32.3	—
三酸化アンチモン	16.1	16.1	16.1	—
乳化重合テフロン	2.2	2.2	2.2	—
加工性（流動性）MFR ¹⁾	31	12	23	10
耐衝撃性 ²⁾ (kg・cm/cm ²)	7.5	7.2	6.8	12.4
引張試験				
降伏強さ (kgf/cm ²)	—	—	—	—
破壊強さ (kgf/cm ²)	1750	1370	1270	1473
伸び率 (%)	6.0	4.0	4.5	7.2
曲げ試験				
曲げ弾性率 (kgf/cm ²)	98400	97200	98300	104300
曲げ強さ (kgf/cm ²)	2080	2080	1970	2100
燃焼性試験				
酸素指数 ³⁾	32.9	32.0	31.6	—
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V1	V1	—
1/32インチ	V0	V1	V1	—

1) マルトフローレート (MFR) 条件：275℃、2.16kg

2) アイゾット衝撃値

3) 酸素指数 : スガ試験機製 ON-1型

4) UL94V燃焼性試験 : スガ試験機製 UL-94V型

【0063】実施例4及び比較例7、8

表3に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた難燃剤用臭素化（重量平均分子量がポリスチレン換算で 1.12×10^4 ）、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量2万の市販のテトラプロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂をポリブチレンテレフタレート（以下PBTと略す、三菱化学製ノバドゥール5010）100重量部に対してそれぞれ20重量部、三酸化アンチモン4重量部配合し、2軸押出機（L/D：25）を用いて240～250℃で混練し、ペレットそれ

5～275℃、金型温度80℃にて射出成型を行った。これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定、評価した。その結果を、表3に示した。

【0064】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは燃焼性能及び加工性（流動性）が他の市販剤に比較して優った。

【0065】また、PBT（三菱化学製ノバドゥール5010）の各種評価結果も表3に示した。

【0066】

(7)

特開平9-227625

11

13

<配合組成(重量部)>	実施例4	比較例7	比較例8	参考
PBT	100	100	100	100
製造例1の臭素化ポリスチレン	20	-	-	-
市販の臭素化ポリスチレン	-	20	-	-
市販のテトラブロモビスフェ-A フェノキシ樹脂	-	-	20	-
三酸化アンチモン	4	4	4	-
加工性(流動性) MFR ¹⁾	29	14	15	12
耐衝撃性 ²⁾ (kg/cm ²)	3.0	2.5	3.1	4.7
引張試験				
降伏強度 (kgf/cm ²)	-	-	-	-
破壊強度 (kgf/cm ²)	629	640	656	1473
伸び率 (%)	6.0	2.0	8.5	230
曲げ試験				
曲げ強度 (kgf/cm ²)	28800	27900	28600	22500
曲げ弾性 (kgf/cm ²)	982	863	943	766
吸湿性試験				
酸素指数 ³⁾	31.6	29.4	28.8	-
UL-94V燃焼性 ⁴⁾				
1/16インチ	V0	V2	V2	-
1/32インチ	V0	V2	V2	-

1) メルトフローレート (MFR) 条件: 235℃, 2.16 kg

2) アイゾット街堅徳

3) 酸価指數 : スガ試験機製 ON-1 型

4) UL 94 V 燃結性試驗: ス式試験機製 UL-94V型

【0067】実施例5及び比較例8、9

表4に示す通り、製造例1と同じ製法で得られた懸液剤
目白素化（官能平均分子量がポリスチレン単位で1、

12×10⁴）、分子量20万の市販の臭素化ポリスチレン及び分子量が2万の市販のテトラプロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂をPBT（三菱化学製ノバドール5010）100重量部に対して、それぞれ15、

* これらの試料から、加工性（流動性）、耐衝撃性、引張試験、曲げ試験及び燃焼性試験片を作製しそれぞれ測定・評価した。その結果を、表4に示した。

【0068】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレンは加工性（流動性）が他の市販剤に比較して優り、難燃性能は市販のテトラブロモビスフェノール-Aフェノキシ樹脂に優った。

【0069】また、PBT（三菱化学製ノバドール5010）100重量部に対して、グラスファイバー（旭グラスファイバー製グラスロンチョップドストランド03MA419）70.6重量部配合した強化品の各種評価結果も表4に示した。

[0070]

【表4】

<配合組成 (重量部)>	実施例5	比較例9	比較例10	参考
PBT	100	100	100	100
ガラスファイバー	52.6	52.6	52.6	42.9
製造例1の異素化ポリスチレン	15.8	-	-	-
市販の異素化ポリスチレン	-	15.8	-	-
市販のテトラプロモビスフェノールA フェノキシ樹脂	-	-	15.8	-
三酸化アンチモン	5.3	5.3	5.3	-
乳化成合テフロン	1.8	1.8	1.8	-
加工性(流動性) MFR ¹⁾	2.03	2.45	3.56	3.94
屈曲特性 ²⁾ (kg/cm ²)	5.7	5.8	5.7	10.3
引張試験	-	-	-	-
降伏強さ (kg/cm ²)	-	-	-	-
破断強さ (kg/cm ²)	1184	1144	1214	1364
伸び率 (%)	2.5	2.3	2.5	3.2
曲げ試験	-	-	-	-
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	94980	93050	93920	87080
曲げ強さ (kg/cm ²)	1903	1843	1926	2100
熱安定性試験	-	-	-	-
酸腐食係数 ³⁾	27.2	27.2	28.8	-
UL-94V燃焼性 ⁴⁾	-	-	-	-
1/16インチ	V0	V0	V2	-
1/32インチ	V0	V0	V2	-

1) ゴルトフーベレート (MFR) 条件: 235℃, 2.16 kg

2) アイゾット西館

(8)

特開平9-227625

13

14

【0071】

【発明の効果】本発明の難燃剤用臭素化ポリスチレン及びそれよりなる難燃性樹脂組成物は、機械物性を低下させることなく加工性を大幅に向上させるものであり、合*

*成樹脂の難燃剤として有用であり、かつ、各種電気製品等に多用される難燃樹脂用配合型難燃剤として使用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 8 L 101/00

LSZ

C 0 8 L 101/00

LSZ

//C 0 8 L 101/00

25:06

27:12}